



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월04일

(11) 등록번호 10-1599978

(24) 등록일자 2016년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 210/04* (2006.01) *C08F 210/06* (2006.01)  
*C08F 210/08* (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0130845  
 (22) 출원일자 2014년09월30일  
 심사청구일자 2014년09월30일  
 (65) 공개번호 10-2015-0037653  
 (43) 공개일자 2015년04월08일  
 (30) 우선권주장  
 1020130116655 2013년09월30일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020130049148 A\*  
 KR1020110101385 A\*  
 KR1020060116557 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**노경섭**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**박철영**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 이로부터 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체**

**(57) 요약**

본 발명은 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 이로부터 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 우수한 공중합 활성을 갖는 신규의 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매를 이용하는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 이로부터 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 우수한 공중합 활성 및 수소 반응성을 갖는 신규의 메탈로센 화합물을 이용하여 프로필렌 및 1-부텐을 공중합시킴으로써, 공중합체의 물성을 쉽게 제어할 수 있으며 물성이 우수한 프로필렌-1-부텐 공중합체를 얻을 수 있다.

(72) 발명자

**김원희**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**전상진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**최라운**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김병석**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**최지호**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

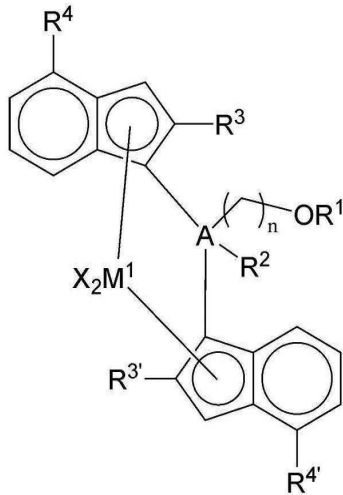
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물, 알킬알루미늄옥산계 조촉매, 및 보론계 조촉매가 담체에 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 프로필렌 및 1-부텐을 중합시키는 단계를 포함하는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M<sup>1</sup>은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속 이고;

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이며;

A는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고;

R<sup>2</sup>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이며;

R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>4'</sup>은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이며;

n은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬이고; R<sup>3</sup> 및 R<sup>3'</sup>는 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이며; R<sup>4</sup> 및 R<sup>4'</sup>는 각각 탄소수 6 내지 20의 아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴이고; n은 1 내지 6의 정수이며; A는 규소(Si)인 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 알킬알루미늄복합체 조속매는 메틸알루미늄복합체, 에틸알루미늄복합체, 프로필알루미늄복합체, 및 부틸알루미늄복합체로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 보론계 조속매는 디메틸아닐리니움테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 메틸아닐리니움테트라키스(펜타플루오로디페닐)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 담지는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 및 1-부텐의 중합은 25 내지 500℃의 온도 및 1 내지 100 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 1 내지 24 시간 동안 반응시켜 수행하는, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 및 1-부텐은 99.5:0.5 내지 85:15의 중량비로 중합하는, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 및 1-부텐의 중합은 프로필렌의 전체 중량에 대하여, 10 내지 2,000 ppm의 수소(H<sub>2</sub>)기체 하에서 수행되는, 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법.

**청구항 10**

제1항의 제조방법에 의해 수득되는, 프로필렌-1-부텐 공중합체.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 랜덤 공중합체인 프로필렌-1-부텐 공중합체.

**청구항 12**

제10항에 있어서, ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16kg 하중으로 측정하였을 때 10 내지 40 g/10min의 용융 흐름 지수(melt index, MI)를 갖는, 프로필렌-1-부텐 공중합체.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 자일렌 가용분(Xs)이 3 중량% 이하인, 프로필렌-1-부텐 공중합체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 이로부터 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 우수한 공중합 활성을 갖는 신규의 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매를 이용하는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 이로부터 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다우(Dow) 사가 1990년대 초반  $[Me_2Si(Me_4C_5)NtBu]TiCl_2$ (Constrained-Geometry Catalyst, 이하에서 CGC로 약칭한다)를 발표하였는데(미국 특허 등록 제5,064,802호), 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 상기 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면은 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다: (1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하며, (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 뛰어나다는 점이다. 그 외에도 중합 반응 시, CGC의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.

[0003] 리간드로 시클로펜타디에닐기를 한 개 또는 두 개 가지고 있는 4족 전이금속 화합물을 메틸알루미늄옥산이나 보론 화합물로 활성화시켜 올레핀 중합의 촉매로 이용할 수 있다. 이러한 촉매는 종래의 지글러-나타 촉매가 구현할 수 없는 독특한 특성을 보여준다.

[0004] 즉, 이러한 촉매를 이용하여 얻은 중합체는 분자량 분포가 좁고 알파올레핀이나 시클릭올레핀과 같은 제2 단량체에 대한 반응성이 더 좋고, 중합체의 제2 단량체 분포도 균일하다. 또한, 메탈로센 촉매 내의 시클로펜타디에닐 리간드의 치환체를 변화시켜 줌으로써 알파올레핀을 중합할 때 고분자의 입체 선택성을 조절할 수 있으며, 에틸렌과 다른 올레핀을 공중합할 때 공중합 정도, 분자량, 및 제2 단량체 분포 등을 용이하게 조절할 수 있다.

[0005] 한편, 메탈로센 촉매는 종래의 지글러-나타 촉매에 비해 가격이 비싸기 때문에 활성이 좋아야 경제적인 가치가 있다. 제2 단량체에 대한 반응성이 좋으면 적은 양의 제2 단량체의 투입으로도 제2 단량체가 많이 들어간 중합체를 얻을 수 있는 이점이 있다.

[0006] 여러 연구자들이 다양한 촉매를 연구한 결과, 일반적으로 브리지된 촉매가 제2 단량체에 대해 반응성이 좋다는 것이 판명되었다. 지금까지 연구된 브리지된 촉매는 브리지 형태에 따라 크게 세 가지로 분류될 수 있다. 하나는 알킬 할라이드와 같은 친전자체와 인텐이나 플루오렌 등과의 반응에 의해 두 개의 시클로펜타디에닐 리간드가 알킬렌디브리지로 연결된 촉매이고, 둘째는  $-SiR_2-$ 에 의해서 연결된 실리콘 브리지된 촉매, 및 셋째는 폴벤과 인텐이나 플루오렌 등과의 반응으로부터 얻어진 메틸렌브리징된 촉매가 그것이다.

[0007] 그러나, 상기 시도들 중에서 실제로 상업 공장에 적용되고 있는 촉매들은 소수이며, 보다 향상된 중합 성능을 보여주는 촉매의 제조가 여전히 요구된다.

[0008] 또한, 메탈로센 화합물을 실제 상용화된 기상 및 슬러리 공장에 적용함에 있어서, 담지체에 담지를 실시하게 된다. 담지를 함에 있어서 조촉매를 동시에 담지하여, 중합과정중에 추가적인 조촉매를 투입하지 않아도 활성이 나타나도록 하는 연구가 이루어지고 있으나, 기본적으로 담지를 실시하여 비균일계 촉매를 만들면, 담지를 실시하지 않는 균일계 촉매에 비해 활성이 낮아지는 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

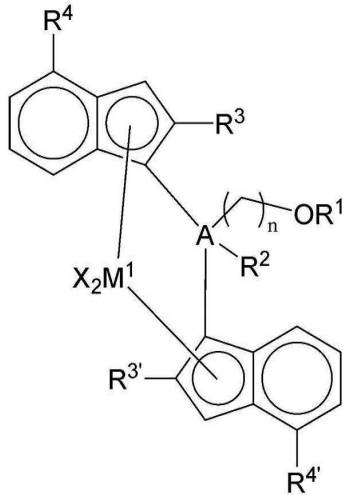
[0009] 상기와 같은 과제를 해결하고자, 본 발명은 새로운 구조의 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 프로필렌 및 1-부텐을 중합시키는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 의해 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 프로필렌 및 1-부텐을 중합시키는 단계를 포함하는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013] 상기 화학식 1에서,  
[0014]

[0015] M<sup>1</sup>은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 판타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속 이고;

[0016] X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이며;

[0017] A는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

[0018] R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고;

[0019] R<sup>2</sup>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

[0020] R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>4'</sup>은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

[0021] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 의해 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체를 제공한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에 따르면, 우수한 공중합 활성 및 수소 반응성을 갖는 신규의 메탈로센 화합물을 이용하여 프로필렌 및 1-부텐을 공중합시킴으로써, 공중합체의 물성을 쉽게 제어할 수 있으며 기계적 물성이 우수한 프로필렌-1-부텐 공중합체를 얻을 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에 의해 수득된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 고투명성을 나타내고, 기계적 물성, 유동성, 결정성 등이 우수하여 다양한 용도로 사용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

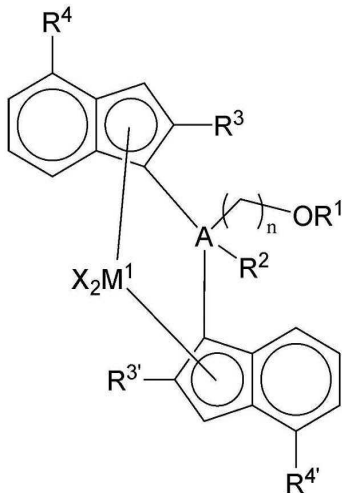
[0025] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 수득된 프로필렌-1-부텐 공중합체를 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리범위 내에서 구현예에 대한 다양한 변형이

가능함은 당업자에게 자명하다.

[0026] 추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함유"라 함은 어떤 구성 요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한 없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성 요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 수 없다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 프로필렌 및 1-부텐을 중합시키는 단계를 포함하는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0028] [화학식 1]



[0029] [0030] 상기 화학식 1에서,

[0031] M<sup>1</sup>은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속 이고;

[0032] X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이며;

[0033] A는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

[0034] R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고;

[0035] R<sup>2</sup>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

[0036] R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>4'</sup>은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

[0037] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0038] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬이고; R<sup>3</sup> 및 R<sup>3'</sup>는 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 또는 아릴알킬이며; R<sup>4</sup> 및 R<sup>4'</sup>는 각각 탄소수 1 내지 20의 아릴, 또는 알킬아릴이고; n은 1 내지 6의 정수이며; A는 규소(Si)일 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물은 리간드로 2번 위치 및 4번 위치에 모두 수소 이외의 치환기가 도입된, 두 개의 인데닐기(indenyl group)를 포함하며, 특히 상기 리간드를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)에 산소-주개(oxygen-donor)로써 루이스 염기의 역할을 할 수 있는 작용기가 치환되어 있어 촉매로서의 활성을 극대화할 수 있는 장점이 있다. 또한 담체에 담지 시에도 높은 중합 활성을 나타낸다. 이에 따라 상기 화학식 1의 화합물을 그 자체 또는 담체에 담지하여 폴리올레핀의 제조에 촉매로써 사용할 경우 원하는 물성을 갖는 폴리올레핀을 보다 용이하게 제조할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 단독으로, 또는 조촉매와 함께 담체에 담지된 담지 촉매로 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에 사용될 수 있다. 상기 조촉매로는 알킬알루미늄옥산계 조촉매, 및 보론계 조촉매를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 담체는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될 수 있으므로 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 담체가 사용될 수 있다. 한편, 실리카와 같은 담체에 담지될 때에는 실리카 담체와 상기 메탈로센 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여 담지되므로, 올레핀 중합공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없어서 슬러리 또는 기상 중합으로 프로필렌-1-부텐 공중합체를 제조할 때 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링이 발생하지 않는 장점이 있다.

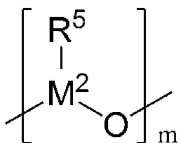
[0042] 또한, 이와 같은 담체를 포함하는 담지 촉매의 존재 하에 제조되는 프로필렌-1-부텐 공중합체는, 폴리머의 입자 형태 및 겔보기 밀도가 우수하여 종래의 슬러리 중합 또는 벌크 중합, 기상 중합 공정에 적합하게 사용 가능하다.

[0043] 따라서, 바람직하게는 고온에서 건조되어 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다. 구체적으로는 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분이 함유될 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 알킬알루미늄옥산계 조촉매 및 보론계 조촉매 등과 함께, 프로필렌 및 1-부텐 중합용 촉매로 사용될 수 있다.

[0045] 상기 알킬알루미늄옥산계 조촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047] 상기 화학식 2에서,  
[0048]

[0049] M<sup>2</sup>은 13족 금속 원소이고;

[0050] R<sup>5</sup>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

[0051] m은 2 이상의 정수일 수 있다.

[0052] 상기 알킬알루미늄옥산계 조촉매는 바람직하게는, 상기 화학식 2에서 R<sup>5</sup>가 각각 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(isopropyl), 이소프로펜일(isopropenyl), n-부틸(n-butyl), sec-부틸(sec-butyl), tert-부틸(tert-butyl), 펜틸(pentyl), 헥실(hexyl), 옥틸(octyl), 데실(decyl), 도데실(dodecyl), 트리데실(tridecyl), 테트라데실(tetradecyl), 펜타데실(pentadecyl), 헥사데실(hexadecyl), 옥타데실(Octadecyl), 에이코실(eikosyl), 도코실(dokosyl), 테트라코실(tetrakosyl), 시클로헥실(cyclohexyl), 시클로옥틸(cyclooctyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 또는 에틸페닐(ethylphenyl)이며; M<sup>2</sup>은 알루미늄일 수 있다.

[0053] 또한, 상기 화학식 2에서, m은 2 이상, 또는 2 내지 500의 정수가 될 수 있으며, 바람직하게는 6 이상, 또는 6 내지 300의 정수, 좀더 바람직하게는 10 이상 또는 10 내지 100의 정수가 될 수 있다.

[0054] 상기 알킬알루미늄옥산계 조촉매는 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물의 브릿지 그룹(bridge group)에 도입된 작용기와 루이스 산-염기 상호 작용을 통한 결합을 형성할 수 있는 루이스 산의 역할을 할 수 있는 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 화학식 2의 조촉매 화합물은 선형, 원형 또는 망상형으로 존재가 가능하며, 이러한 조촉매 화합물의 예는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등의 1종 이상이 될 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 프로필렌-1-부텐 공중합체 중합용 촉매는 상기 알킬알루미늄옥산계 조촉매와 더불어 비알킬알루미늄옥산계로서 비배위성 음이온을 포함한 조촉매를 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따르면 이러한



비알킬알루미늄옥산계 조촉매로서 보론계 조촉매를 사용할 수 있다.

- [0056] 상기 보론계 조촉매는 디메틸아닐리니움테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, (Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,  $[\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), 트리틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), 및 메틸아닐리니움테트라키스(펜타플루오로디페닐)보레이트(Methylanilinium tetrakis(pentafluorodiphenyl)borate,  $[\text{HN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0057] 상기 보론계 조촉매는 상기 메탈로센 화합물을 안정화시켜 중합에서 활성을 유지할 수 있도록 한다. 특히, 본 발명에서 사용한 메탈로센 화합물은 테더(Tether)가 있으며, 이 작용기 때문에 중합시 침출(leaching) 현상이 발생되지 않아 파울링(fouling)이 발생되지 않고, 우수한 활성을 나타낼 수 있다. 그러나, 만약 기존에 알려진 메탈로센 화합물과 같이 테더(tether)가 없는 구조라면 침출(leaching)된 촉매 전구체와 보론계 조촉매와 반응하여 대부분 파울링(fouling)이 발생하는 문제가 있다.
- [0058] 본 발명의 제조방법에서는 알킬알루미늄옥산계 조촉매와 비알킬알루미늄옥산계로서 보론계 조촉매의 2종의 조촉매를 동시에 담지하여 활성이 보다 향상된 담지 촉매를 만들 수 있다. 또한, 2종의 조촉매간 서로 역효과가 발생하지 않는 조촉매를 선정했으며, 최적의 담지 비율 또한 실험을 통해 확인하였다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에서, 상기 메탈로센 화합물은 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 약 40 내지 약 240  $\mu\text{mol}$ , 바람직하게는 약 80 내지 약 160  $\mu\text{mol}$ 의 함량 범위로 담지될 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 알킬알루미늄옥산계 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 약 8 내지 약 25 mmol, 바람직하게는 약 10 내지 약 20 mmol의 함량 범위로 담지될 수 있다.
- [0061] 상기 보론계 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 약 50 내지 약 300  $\mu\text{mol}$ , 바람직하게는 약 64 내지 약 240  $\mu\text{mol}$ 의 함량 범위로 담지될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에서, 상기 촉매는 1종의 조촉매가 담지된 담지 촉매보다 향상된 촉매 활성을 가지며, 메탈로센 화합물의 담지 조건이 변하더라도, 즉, 반응 온도, 반응 시간, 실리카 종류, 메탈로센 화합물의 담지량이 변경되더라도 향상된 활성으로 프로필렌-1-부텐 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0063] 여기서, 상기 프로필렌 및 1-부텐의 중합은 약 25 내지 약 500  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 약 1 내지 약 100  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력 하에서 약 1 내지 약 24 시간 동안 반응시켜 수행될 수 있다. 이때, 상기 중합 반응 온도는 약 25 내지 약 200  $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 약 50 내지 약 100  $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 또한, 상기 중합 반응 압력은 약 1 내지 약 70  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 가 바람직하고, 약 5 내지 약 50  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 가 보다 바람직하다. 상기 중합 반응 시간은 약 1 내지 약 5 시간이 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매와, 프로필렌 및 1-부텐을 접촉시키는 것에 의하여 수행될 수 있다.
- [0065] 이때 상기 프로필렌 및 1-부텐은 약 99.5 : 0.5 내지 약 85 : 15, 바람직하게는 약 99 : 1 내지 약 90 : 10의 중량비로 중합할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 프로필렌 및 1-부텐의 중합은 수소 기체 하에서 수행될 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 수소 기체는 메탈로센 촉매의 비활성 사이트를 활성화시키고 체인 이동 반응(chain transfer reaction)을 일으켜 분자량을 조절하는 역할을 한다. 본 발명의 메탈로센 화합물은 수소 반응성이 우수하며, 따라서, 중합 공정시 상기 수소 기체 사용량의 조절에 의해, 원하는 수준의 분자량 분포를 갖는 프로필렌-1-부텐 공중합체가 효과적으로 얻어질 수 있다.
- [0068] 상기 수소 기체는 프로필렌의 전체 중량에 대하여, 약 10 내지 약 2,000 ppm, 바람직하게는 약 50 내지 약 1,500 ppm이 되도록 투입될 수 있다.
- [0069] 상기 수소 기체의 사용량을 조절하여, 충분한 촉매 활성을 나타내면서도 제조되는 프로필렌-1-부텐 공중합체의 분자량 분포 및 유동성을 원하는 범위 내로 조절할 수 있으며, 이에 따라 용도에 따라 적절한 물성을 갖는 프로

필렌-1-부텐 공중합체를 제조할 수 있다.

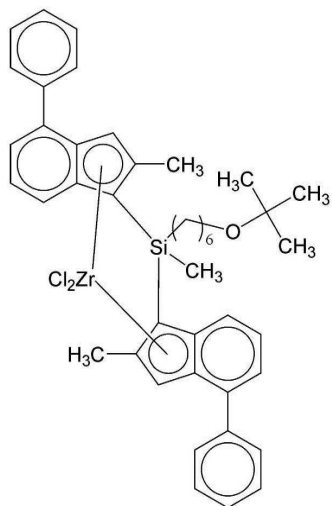
- [0070] 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기 등을 이용하여, 용액 중합 공정, 슬러리 공정 또는 기상 공정에 의해 수행될 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 프로필렌-1-부텐 공중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매는 올레핀계 단량체의 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입 가능하다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상술한 제조방법에 의해 수득되는 프로필렌-1-부텐 공중합체를 제공한다.
- [0073] 전술한 바 대로, 본 발명에 따르면 상기 신규한 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 사용함으로써, 기존의 메탈로센 화합물을 사용하였을 경우에 비해 강도와 유연성(softness)을 동시에 만족하는 프로필렌-1-부텐 공중합체를 수득할 수 있다.
- [0074] 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체는 랜덤 공중합체(random copolymer)일 수 있다. 랜덤 공중합체는 가공 온도가 낮고 투명성 및 유동성이 우수하여 투명성이 요구되는 포장용기, 필름, 시트, 사출 성형품 등에 이용될 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매를 사용하여 프로필렌 및 1-부텐의 공중합 공정을 수행하였을 때, 생성된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 중량 평균분자량(Mw)이 약 50,000 내지 약 500,000 g/mol, 바람직하게는 약 100,000 내지 약 300,000 g/mol이 될 수 있다.
- [0076] 또한, 이렇게 제조된 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 약 1 내지 약 5, 바람직하게는 약 2 내지 약 3.5가 될 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체는 전체 공중합체의 중량에 대하여, 약 0.5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 1-부텐 함량을 가질 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체의 자일렌 가용분(Xs)은 약 3 중량% 이하, 바람직하게는 약 2 중량% 이하로, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 이하로 높은 입체 규칙도(tacticity)를 나타낸다. 자일렌 가용분은 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체를 자일렌 중에 용해시키고, 냉각 용액으로부터 불용성 부분을 결정화시켜 결정된 냉각 자일렌 중에 가용성인 공중합체의 함량(중량%)이다. 자일렌 가용분은 낮은 입체 규칙성의 중합체 사슬을 함유하는 것으로, 자일렌 가용분의 함량이 낮을수록 높은 입체 규칙도를 갖는다.
- [0079] 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 상술한 바와 같은 입체 규칙도 향상과 함께, 높은 용융점(Tm)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 프로필렌-1-부텐 공중합체의 용융점(Tm)은 약 130 °C 이상 또는 약 130 내지 약 180 °C, 바람직하게는 약 130 내지 약 150 °C, 좀더 바람직하게는 약 133 내지 약 148°C 가 될 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 약 80 내지 약 120°C, 바람직하게는 약 85 내지 약 100°C의 결정화 온도(Tc)를 나타낼 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 높은 유동성을 나타낸다. 예를 들어, 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 230 °C, 2.16 kg에서 측정하였을 때, 약 10 g/10min 이상, 예를 들어 약 10 내지 약 40 g/10min, 바람직하게는 약 15 내지 약 35 g/10min 의 높은 용융 지수(melt index, MI)를 가져 높은 유동성을 나타낸다.
- [0082] 또한, 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-1-부텐 공중합체는 인장강도가 약 280 kg/cm<sup>2</sup> 이상, 또는 약 290 kg/cm<sup>2</sup> 이상, 또는 약 300 kg/cm<sup>2</sup> 이상이고, 신율이 약 500% 이상, 또는 약 600% 이상으로, 강도와 유연성을 동시에 만족하는 특성을 나타낸다.
- [0083] 본 발명에 있어서 상기 기재된 내용 이외의 사항은 필요에 따라 가감이 가능한 것이므로, 본 발명에서는 특별히 한정하지 아니한다.
- [0084] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽

게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0085] <실시예 >

[0086] <합성예: 메탈로센 화합물의 합성>

[0087] 합성예 1



[0088] 1 단계: (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란의 제조

[0089] 100 mL의 트리클로로메틸실란 용액(약 0.21 mol, 헥산)에 100 mL의 t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 용액(약 0.14 mol, 에테르)을 -100 °C 하에서 3 시간에 걸쳐 천천히 적가한 후, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다.

[0090] 상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하였다. 이로써, 투명한 액상의 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다(수율 84 %).

[0091] <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 7.24 ppm): 0.76(3H, s), 1.11(2H, t), 1.18(9H, s), 1.32~1.55(8H, m), 3.33(2H, t)

[0092] 2 단계: (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조

[0093] 77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(34.9 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 15.4 mL를 0 °C에서 천천히 적가하였고, 80 °C에서 1시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78 °C에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란 5 g을 천천히 적가하였고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 80 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 겔럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을 78%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

[0094] <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 7.24 ppm): 0.10(3H, s), 0.98(2H, t), 1.25(9H, s), 1.36~1.50(8H, m), 1.62(8H, m), 2.26(6H, s), 3.34(2H, t), 3.81(2H, s), 6.87(2H, s), 7.25(2H, t), 7.35(2H, t), 7.45(4H, d), 7.53(4H, t), 7.61(4H, d)

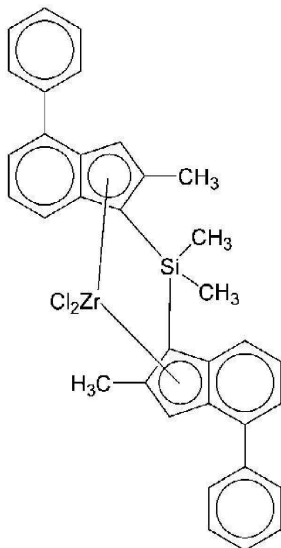
[0095] 3 단계: [(6-t-부톡시헥실)메틸실란-디일]-비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 디클로라이드의 제조

[0096] 앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)(메틸)비스(2-메틸-4-페닐)인덴일실란 에테르/헥산=1/1 용액(3.37 mmol) 50 mL에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 3.0 mL를 -78 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 그 뒤, 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)와 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란) [Zr(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub>]을 슈링크 플라스크(schlenk flask)에 칭량(weighing)한 후, -78 °C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후에, 붉은색 반응 용액을 여과 분리한 후 HCl 에테르 용액(1M) 4 당량을 -78 °C에서 천천히 적가한 후 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 메탈로센 화합물을 85%의 수율로 얻었다

(racemic:meso = 10:1).

[0098]  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 7.24 ppm): 1.19(9H, s), 1.32(3H, s), 1.48~1.86(10H, m), 2.25(6H, s), 3.37(2H, t), 6.95(2H, s), 7.13(2H, t), 7.36(2H, d), 7.43(6H, t), 7.62(4H, d), 7.67(2H, d)

[0099] **비교 합성예 1**



[0100]

[0101] 1 단계: 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조

[0102] 77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(49.5 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 21.8 mL를 0 °C에서 천천히 적가하고, 80 °C에서 1 시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 0 °C 이하에서 디클로로메틸실란 2.98 mL를 천천히 적가하고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 80 °C로 온도를 올려 1 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을 61%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

[0103]  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 7.24 ppm): 0.02(6H, s), 2.37(6H, s), 4.00(2H, s), 6.87(2H, t), 7.38(2H, t), 7.45(2H, t), 7.57(4H, d), 7.65(4H, t), 7.75(4H, d)

[0104] 2 단계: [디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인덴일)] 지르코늄 디클로라이드의 제조

[0105] 240 mL의 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란 에테르/헥산=1/1 용액(12.4 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 10.9 mL를 -78 °C에서 천천히 적가하였다. 그 뒤, 상온에서 하루 동안 교반한 뒤 여과하고 진공 건조하여 연한 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)과 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미드)디클로로지르코늄비스(테트라하이드로퓨란)을 슈링크 플라스크(schlenk flask)에 칭량(weighing)한 후, -78 °C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 붉은색의 용액을 여과 분리한 후 진공 건조하고 톨루엔/에테르 = 1/2 용액을 가하여 깨끗한 붉은 색 용액을 얻었다. HCl 에테르 용액(1M) 1.5~2 당량을 -78 °C에서 천천히 적가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 촉매를 70%의 수율로 얻었다(racemic only).

[0106]  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 7.24 ppm): 1.32(6H, s), 2.24(6H, s), 6.93(2H, s), 7.10(2H, t), 7.32(2H, t), 7.36(2H, d), 7.43(4H, t), 7.60(4H, d), 7.64(2H, d)

[0107] **제조예: 담지 촉매의 제조**

[0108] **제조예 1**

[0109] 실리카 L203F, 3 g을 쉬링크 플라스크에 미리 칭량한 후 메틸알루미늄옥산(MAO) 40 mmol을 넣어 95 °C에서 24 시간 동안 반응시켰다. 침전후 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 다음에, 상기 합성에 1에서 수득된 메탈로센 화합물 360 μmol을 톨루엔에 녹인 후, 75 °C에서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척하였다. 디메틸아닐리니움테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 252 μmol를 75 °C에서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료한 후 톨루엔으로 세척하였고, 헥산으로 재차 세척한 후 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 5 g을 얻었다.

[0110] **비교 제조예 1**

[0111] 상기 합성에 1에서 수득된 메탈로센 화합물 대신 비교 합성에 1에서 수득된 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 촉매를 제조하였다.

[0112] **프로필렌-1-부텐의 공중합 실시예**

[0113] **실시예 1**

[0114] 연속 2기의 루프 반응기를 이용하여 중합을 실시하였다. 보다 구체적으로, 트리에틸알루미늄(TEAL) 및 수소 기체를 각각 펌프를 이용하여 투입하고, 프로필렌 및 1-부텐의 벌크-슬러리 공중합을 진행하였다. 이때 촉매는 상기 제조예 1에서 수득된 담지 촉매를 20wt%로 하여 오일, 그리스에 섞은 머드 촉매를 사용하였다. 반응기의 온도는 70 °C, 시간당 생산량은 대략 40kg로 운전을 하였다.

[0115] **실시예 2 내지 6**

[0116] 실시예 1에서, 1-부텐의 투입량과 세부 운전 조건을 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다.

[0117] **비교예 1**

[0118] 실시예 1에서, 1-부텐을 사용하지 않고 프로필렌만으로 중합을 실시한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다.

[0119] **비교예 2 내지 4**

[0120] 실시예 1에서, 비교 제조예 1에서 수득된 담지 촉매를 이용하고 세부 공정 조건을 달리한 것으로 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합, 또는 프로필렌 및 1-부텐의 벌크-슬러리 공중합을 수행하였다.

[0121] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4의 세부적인 운전 조건은 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

**표 1**

[0122]

	중합온도 (°C)	중합압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	촉매 투입량 (g/hr)	프로필렌 투입량 (kg/hr)	1-부텐 투입량 (wt%)	TEAL 투입량 (ppm)	수소 투입량 (ppm)
실시예 1	70	35	1.2	80	1.0	50	100
실시예 2	70	35	1.1	80	2.0	50	100
실시예 3	70	35	1.1	80	3.0	50	100
실시예 4	70	35	1.0	80	4.0	50	100
실시예 5	70	35	1.0	80	5.0	50	100
실시예 6	70	35	1.0	80	6.0	50	100
비교예 1	70	35	1.2	80	0.0	50	400
비교예 2	70	35	1.5	80	0.0	50	400
비교예 3	70	35	1.5	80	2.0	50	100

비교예 4	70	35	1.4	80	4.0	50	100
-------	----	----	-----	----	-----	----	-----

**<중합체의 물성 측정>**

상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 수득된 중합체에 대해 하기 방법으로 물성을 측정하여 표 2 및 3에 정리하여 나타내었다.

(1) 촉매 활성

단위 시간(h)을 기준으로 사용된 담지 촉매 질량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg PP)의 비 및 담지 촉매에 들어 있는 메탈로센 화합물 함량(μmol)당 생성된 중합체의 무게(kgPP)의 비로 계산하였다.

(2) 용융지수(MI)

ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16kg 하중으로 측정하며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

(3) 1-부텐 함량

ASTM D5576에 따라 필름 혹은 필름 형태 시편을 FT-IR 장비의 Magnetic holder에 고정시킨 후 IR흡수 스펙트럼에서 시편 두께를 반영하는 4800~3500cm<sup>-1</sup> 피크의 높이와 부텐 성분이 나타나는 790~660cm<sup>-1</sup> 피크의 면적을 측정하여 계산했다. 측정된 값은 Standard 샘플의 790~660cm<sup>-1</sup> 피크의 면적을 4800~3500cm<sup>-1</sup> 피크 높이로 나눈 값을 Plot하여 구한 Calibration식에 대입하였다.

(4) 용융점(Tm)

온도를 200℃까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30℃까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기를 용융점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10℃/min 이고, 용융점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정된 결과를 사용하였다.

(5) 밀도

샘플을 210℃ 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 10℃/min으로 메틀러(Mettler) 저울에서 측정하였다.

(6) 자일렌 가용분(Xylene Soluble)

샘플에 Xylene을 넣고 135℃에서 1시간 동안 Heating, 30분간 cooling하여 전처리를 하였다. OminiSec(Viscotek사 FIPA)장비에서 1ml/min. Flow rate으로 4시간동안 Xylene을 흘려주어 RI, DP, IP의 base line이 안정화되면, 전처리한 샘플의 농도, 인젝션 양을 기입하여 측정 후 피크면적을 계산하였다.

(7) 입도

광회절 입도분석장치(Symatec사 HELOS)에 샘플을 호퍼에 주입 후, 50 ~ 3500μm 범위의 method를 설정하여 APS(Average Particle Size), Span값 및 200μm 이하(미분)의 함량을 확인하였다.

(8) 인장강도 및 신율

UTM장비(ZWICK Roell사)에 두께를 측정된 필름시편을 고정시켜서 단면적을 기입하고 200mm/min.속력으로 시편의 MD 방향, TD 방향을 각각 측정하였다. 각 시편의 신율(%)와 항복 하중(Kgf)과 파단점 하중(Kg)을 단면적(m<sup>2</sup>)으로 나누어 인장강도(kg/cm<sup>2</sup>)를 확인하였다.

**표 2**

	활성 (kg/g cat)	용융지수 (g/10min)	1-부텐 함량 (중량%)	용융점 (℃)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
실시예 1	28.9	19	1.3	146.1	0.9
실시예 2	29.5	21	2.3	143.0	0.9
실시예 3	30.1	23	3.7	138.0	0.9
실시예 4	32.2	27	5.0	134.4	0.9

실시예 5	31.8	24	6.8	131.8	0.9
실시예 6	31.7	26	7.7	130.0	0.9
비교예 1	25.6	58	0.0	148.9	0.9
비교예 2	22.1	68	0.0	149.9	0.9
비교예 3	24.8	24	2.1	144.5	0.9
비교예 4	25.5	26	4.0	139.1	0.9

표 3

	자일렌 가용분 (중량%)	입도 ( $\mu\text{m}$ )	인장 강도 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	신율 (%)
실시예 1	0.7	928	324	>500
실시예 2	0.5	933	316	>500
실시예 3	0.5	974	305	>500
실시예 4	0.7	988	299	>500
실시예 5	0.9	1011	291	>500
실시예 6	0.9	111.7	286	>500
비교예 1	0.6	898	353	<100
비교예 2	0.8	877	341	<100
비교예 3	1.2	895	311	>500
비교예 4	1.2	887	286	>500

표 2 및 3을 참조하면, 본 발명의 실시예는 비교예에 비하여 낮은 자일렌 가용분을 보여 무취, 낮은 용출 특성 및 높은 입체 규칙성의 특성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 인장 강도와 유연성(신율)이 우수하여 섬유, 특히 장섬유 부직포(spund bond)용으로 적용이 가능할 것으로 기대된다.